

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-071439

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl.

C08F283/01
C08F255/00
C08L 51/00

(21)Application number : 09-342782

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 12.12.1997

(72)Inventor : HIRANO HIDEKI
KANASHIGE RYOSUKE
TANAKA MASAHIDE

(30)Priority

Priority number : 09167747 Priority date : 24.06.1997 Priority country : JP

(54) RESIN COMPOSITION FOR FORMING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition for forming which gives formed products excellent in slidableness and abrasion resistance and shows good formability such as flowability, mold releasing property, resistance to fouling of mold and the like.

SOLUTION: The resin composition contains (A) 100 parts by weight of polyacetal resin or ABS resin and (B) 0.1-15 parts by weight of a liquid graft modified ethylene- α -olefin random copolymer which is obtained by grafting a carboxylic acid-based monomer (b-1) selected from among an unsaturated carboxylic acid, an acid anhydride, and an ester having 3-10 carbon atoms, or an ethylene-like unsaturated monomer having a hydroxyl group (b-2) onto an ethylene- α -olefin random copolymer as a trunk polymer containing 20-80 mol.% of ethylene, said graft modified ethylene- α -olefin random copolymer containing 0.1-20 weight % of grafted monomer and having number average molecular weight of 500-10,000 and molecular weight distribution (Mw/Mn) of 1.2-3.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71439

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 283/01

C 0 8 F 283/01

255/00

255/00

C 0 8 L 51/00

C 0 8 L 51/00

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-342782

(71) 出願人 000005887

(22) 出願日 平成9年(1997)12月12日

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(31) 優先権主張番号 特願平9-167747

(72) 発明者 平野 英樹

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(32) 優先日 平9(1997)6月24日

(72) 発明者 金重 良輔

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 田中 正秀

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳原 成

(54) 【発明の名称】 成形用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 成形品の摺動性、耐摩耗性に優れ、しかも流動性、金型離型性が良好で、金型の樹脂汚れがない等の成形加工性にも優れる成形用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアセタール樹脂またはABS樹脂100重量部、ならびに (B) エチレン含量20～80モル%のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を幹ポリマーとし、この幹ポリマーに、炭素数3～10の不飽和カルボン酸、その酸無水物もしくはエステルから選択されるカルボン酸系モノマー (b-1)、または水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー (b-2) がグラフト重合したグラフト変性共重合体であって、この変性共重合体中のグラフトモノマーの割合が0.1～20重量%、数平均分子量が500～10000、分子量分布 (Mw/Mn) が1.2～3である液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体0.1～15重量部を含有する成形用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアセタール樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂およびフェノール樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂100重量部、ならびに

(B) (i) 全構造単位のうち、エチレン単位が20～80モル%を占め、 α -オレフィン単位が20～80モル%を占めるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を幹ポリマーとし、

炭素数3～10の不飽和カルボン酸、その酸無水物およびエステルからなる群から選択される少なくとも一種のカルボン酸系モノマー (b-1) および/または水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー (b-2) をグラフトモノマーとして、

該幹ポリマーに対して該グラフトモノマーがグラフト重合したグラフト変性共重合体であって、

(ii) グラフト変性共重合体中のグラフトモノマーの割合が0.1～20重量%であり、

(iii) 数平均分子量Mnが500～10000であり、

(iv) 分子量分布 (Mw/Mn) が1.2～3である液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体0.1～15重量部を含有することを特徴とする成形用樹脂組成物。

【請求項2】 未変性のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体がエチレン・プロピレンランダム共重合体である請求項1記載の成形用樹脂組成物。

【請求項3】 グラフトモノマーが無水マレイン酸である請求項1または2記載の成形用樹脂組成物。

【請求項4】 グラフトモノマーが(メタ)アクリル酸エステルである請求項1または2記載の成形用樹脂組成物。

【請求項5】 グラフトモノマーがエステル部に水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルである請求項1または2記載の成形用樹脂組成物。

【請求項6】 グラフトモノマーが不飽和アルコールである請求項1または2記載の成形用樹脂組成物。

【請求項7】 樹脂(A)がポリアセタール樹脂である請求項1ないし6のいずれかに記載の成形用樹脂組成物。

【請求項8】 樹脂(A)がABS樹脂である請求項1ないし6のいずれかに記載の成形用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、成形用樹脂組成物に関し、さらに詳しくは摺動性及び耐摩耗性を有する成形品を得るための成形用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアセタール樹脂、ABS樹脂、ポリ

アミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂およびフェノール樹脂等のエンジニアリングプラスチックは、融点あるいは軟化点が高く、しかも機械的物性に優れているので、自動車工業分野や電気、電子工業分野等の各種工業分野で広く使用されている。しかしながら、精密機器の歯車等のように摺動部を有する部品に使用される樹脂には、摩擦係数が低いこと、即ち摺動性に優れること、さらには耐摩耗性に優れることが要求されるが、これらの樹脂は、それ自体では摺動性及び耐摩耗性において不十分である。

【0003】 従って、従来は摺動性改良剤としてグリース等を含浸させたものもあるが、成形品表面にしみ出たグリースが周囲の部品を汚したり、摺動性改良剤としての効果の持続性が十分でない。別法として、フッ素系樹脂やオレフィン系重合体を含有させる方法があり、この方法によれば樹脂の摺動性は改善されるものの、一般にフッ素系樹脂は高価であること、これらのポリマー添加剤は上記樹脂との相溶性が悪いために、成形品の表面において相分離が生じて該ポリマー添加剤が剥離し、その結果金型からの離型性が悪い等の加工成形上の難点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、成形品の摩擦係数が低く摺動性に優れ、かつ耐摩耗性に優れ、しかも流動性及び金型離型性が良好で、金型の樹脂汚れがない等の成形加工性にも優れる成形用樹脂組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、次の成形用樹脂組成物である。

(1) (A) ポリアセタール樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂およびフェノール樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂100重量部、ならびに (B) (i) 全構造単位のうち、エチレン単位が20～80モル%を占め、 α -オレフィン単位が20～80モル%を占めるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を幹ポリマーとし、炭素数3～10の不飽和カルボン酸、その酸無水物およびエステルからなる群から選択される少なくとも一種のカルボン酸系モノマー (b-1) および/または水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー (b-2) をグラフトモノマーとして、該幹ポリマーに対して該グラフトモノマーがグラフト重合したグラフト変性共重合体であって、(ii) グラフト変性共重合体中のグラフトモノマーの割合が0.1～20重量%であり、(iii) 数平均分子量Mnが500～10000であり、(iv) 分子量分布

(M_w/M_n) が1.2～3である液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体0.1～15重量部を含有することを特徴とする成形用樹脂組成物。

(2) 未変性のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体がエチレン・プロピレンランダム共重合体である上記(1)記載の成形用樹脂組成物。

(3) グラフトモノマーが無水マレイン酸である上記

(1) または(2) 記載の成形用樹脂組成物。

(4) グラフトモノマーが(メタ)アクリル酸エステルである上記(1) または(2) 記載の成形用樹脂組成物。

(5) グラフトモノマーがエステル部に水酸基を有する

(メタ)アクリル酸エステルである上記(1) または

(2) 記載の成形用樹脂組成物。

(6) グラフトモノマーが不飽和アルコールである上記

(1) または(2) 記載の成形用樹脂組成物。

(7) 樹脂(A) がポリアセタール樹脂である上記

(1) ないし(6) のいずれかに記載の成形用樹脂組成物。

(8) 樹脂(A) がABS樹脂である上記(1) ないし

(6) のいずれかに記載の成形用樹脂組成物。

【0006】本明細書において、「(メタ)アクリ」は「アクリ」および/または「メタクリ」を意味する。

【0007】本発明の成形用樹脂組成物は、上述したように、特定の樹脂(A)と少量の特定の液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)とを含有してなる樹脂組成物である。

【0008】まず、本発明で用いる樹脂(A)について説明する。本発明で用いる樹脂(A)は、ポリアセタール樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂、およびエポキシ樹脂、熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂である。これらの樹脂

(A) は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0009】これらの樹脂(A)は、例えば「エンジニアリングプラスチック」(牧広、小林力男編、産業図書株式会社発行)、「FPR設計便覧」等の刊行物に記載されている如く、それ自体周知の樹脂であり、その定義については明確である。以下各樹脂の好ましい態様について説明する。

【0010】(1) ポリアセタール樹脂

典型的には、ホルマリンあるいはトリオキサンを、所望に応じてエチレンオキサイドと共に、カチオン触媒の存在下に開環重合して得られる樹脂であり、ポリオキシメチレン鎖を主骨格とする樹脂であるが、本発明においては、コポリマータイプのものが好ましい。このようなポリアセタール樹脂は市販されており、例えば商品名ユピタール(三菱エンジニアリングプラスチックス(株))

等をあげることができ、本発明において好ましく用いることができる。

【0011】(2) ABS樹脂

典型的には、ポリブタジエンにアクリロニトリルおよびスチレンをグラフト重合させて得られる耐衝撃性樹脂であるが、本発明においては、ポリブタジエン成分が5～40重量%であって、スチレン成分とアクリロニトリル成分の重量比(スチレン/アクリロニトリル)が70/30～80/20であるものが好ましい。このようなABS樹脂は市販されており、例えば商品名スタイラック(旭化成工業(株))、サイコラック(宇部サイコン(株))等をあげることができ、本発明において好ましく用いることができる。

【0012】(3) ポリアミド樹脂

典型的には、ジアミンとジカルボン酸との重縮合、あるいはカプロラクタムの開環重合等により得られる樹脂であるが、本発明においては、脂肪族ジアミンと脂肪族または芳香族ジカルボン酸の重縮合反応物が好ましい。このようなポリアミド樹脂は市販されており、例えば商品名レオナ(旭化成工業(株))、ザイテル(デュボンジャパン リミテッド)等をあげることができ、本発明において好ましく用いることができる。

【0013】(4) ポリフェニレンオキシド樹脂

典型的には、2,6-ジメチルフェノールを銅触媒の存在下に酸化カップリングさせることにより得られる樹脂であるが、この樹脂に他の樹脂をブレンドする等の手法により変成した変成ポリフェニレンオキシド樹脂も、本発明において用いることができる。本発明においては、スチレン系ポリマーのブレンド変成物が好ましい。このようなポリフェニレンオキシド樹脂は市販されており、例えば商品名ザイロン(旭化成工業(株))、ユピエース(三菱エンジニアリングプラスチックス(株))等をあげることができ、本発明において好ましく用いることができる。

【0014】(5) ポリイミド樹脂

典型的には、テトラカルボン酸とジアミンとを重縮合させ、主骨格にイミド結合を生成させて得られる樹脂であるが、本発明においては、無水ピロメリット酸とジアミノジフェニルエーテルから形成されるものが好ましい。このようなポリイミド樹脂は市販されており、例えば商品名ベスペル(デュボン ジャパン リミテッド)等をあげることができ、本発明において好ましく用いることができる。

【0015】(6) 熱可塑性ポリエステル樹脂

典型的には、ジカルボン酸とジオールとを重縮合させて得られる樹脂であるが、本発明においては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリシクロヘキサントレフタレート等が好ましく用いられる。このような熱可塑性ポリエステル樹脂は市販されて

おり、例えば商品名ライナイト（デュボン ジャパン リミテッド）等をあげることができ、本発明において好ましく用いることができる。

【0016】（7）ポリカーボネート樹脂

典型的には、芳香族ジオール（例えばビスフェノール A）とホスゲンとを反応することにより得られる樹脂であるが、本発明においては、ジエチレングリコールジアリルカーボネートが好ましい。このようなポリカーボネート樹脂は市販されており、例えば商品名NOVAREX（三菱化学（株））、パンライン（帝人化成（株））、レキサン（日本ジーイープラスチック（株））等をあげることができ、本発明において好ましく用いることができる。

【0017】以上の樹脂（1）～（7）は熱可塑性樹脂である。以下に説明する樹脂（8）～（10）は熱硬化性樹脂であり、熱硬化前の状態のものにつき説明する。

【0018】（8）エポキシ樹脂

典型的には、芳香族ジオール（例えばビスフェノール A）とエピクロロヒドリンとをアルカリの存在下に反応させることにより得られる樹脂であるが、本発明においては、エポキシ当量170～5000のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂が好ましい。このようなエポキシ樹脂は市販されており、例えば商品名エポミック（三井石油化学工業（株））、エピクロン（大日本インキ化学工業（株））、スミエポキシ（住友化学工業（株））等をあげることができ、本発明において好ましく用いることができる。

【0019】（9）熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂

典型的には、脂肪族不飽和ジカルボン酸と脂肪族ジオールとをエステル化反応させることにより得られる樹脂であるが、本発明においては、マレイン酸やフマル酸等の不飽和ジカルボン酸と、エチレングリコールやジエチレングリコール等のジオールとをエステル化反応して得られる樹脂が好ましい。このような熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂は市販されており、例えば商品名リゴラック（昭和高分子（株））、スミコン（住友ベークライト（株））等をあげることができ、本発明において好ましく用いることができる。

【0020】（10）フェノール樹脂

本発明では、いわゆるノボラック型およびレゾール型いずれをも包含するが、ヘキサメチレンテトラミンで硬化させるノボラック型やジメチレンエーテル結合を主体とする固形レゾールが好ましい。このようなフェノール樹脂は市販されており、例えば商品名スミコンPM（住友ベークライト（株））、ニッカライン（日本合成化学工業（株））等をあげることができ、本発明において好ましく用いることができる。

【0021】本発明では、以上の（1）～（10）の樹脂のうち、（1）ポリアセタール樹脂および（2）AB

S樹脂が樹脂（A）として好ましく用いられる。

【0022】次に、本発明の成形用樹脂組成物に用いられる液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）（以下単に変性共重合体（B）ともいう）について説明する。本発明の成形用樹脂組成物に用いられる変性共重合体（B）は、全構造単位のうち、エチレン単位が20～80モル%、好ましくは30～70モル%、より好ましくは40～60モル%を占め、 α -オレフィン単位が20～80モル%、好ましくは30～70モル%、より好ましくは40～60モル%を占める液状のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（以下単に変性共重合体（B'）ともいう）を幹ポリマーとし、この幹ポリマーに、炭素数3～10の不飽和カルボン酸、その酸無水物およびエステルからなる群から選択される少なくとも一種のカルボン酸系モノマー（b-1）および/または水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー（b-2）がグラフト重合した変性物である。

【0023】該変性共重合体（B'）の上記 α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1、ノナデセン-1またはエイコセン-1等の炭素原子数が3～20の α -オレフィンを例示することができる。これらの中では、上記未変性共重合体（B'）の生産性等の面でプロピレンが最も好ましい。

【0024】また上記未変性共重合体（B'）は、エチレン単位および α -オレフィン単位の他に、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,6-ヘキサジエン、等の非共役ジエン単位を構造単位として、本発明の目的の達成を損なわない範囲で、少量含有することができるが、エチレン単位と上記 α -オレフィン単位の合計量は、90～100モル%、特に95～100モル%であることが好ましい。

【0025】変性共重合体（B）中に占るグラフトモノマーの割合、すなわち変性共重合体（B）中のグラフトモノマーの骨格成分の割合（以下、グラフト割合という場合がある）は0.1～20重量%、好ましくは1～15重量%、より好ましくは2～12重量%である。グラフト割合が上記範囲であることにより、樹脂（A）と変性共重合体（B）との親和性が向上して加工性が向上する結果となる。

【0026】幹ポリマーとしての上記未変性共重合体（B'）の数平均分子量Mnは、好ましくは500～9900、より好ましくは600～8000、特に好ましくは700～5000である。また上記未変性共重合体（B'）の分子量分布の広狭の目安である重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比（Mw/Mn）は、好ましくは1.1～2.8、より好ましくは1.1～2.

6、特に好ましくは1. 1~2. 2である。

【0027】本発明で用いられる変性共重合体(B)の数平均分子量Mnは500~10000、好ましくは600~8000、より好ましくは700~5000の範囲にある。また、Mw/Mnは1. 2~3、好ましくは1. 2~2. 8の範囲にある。上記数平均分子量Mnが上記範囲であることにより、上記樹脂(A)と上記変性共重合体(B)とを混合する際、加熱によって該変性共重合体(B)が蒸発することが避けられ、かつ混合操作が良好に維持される。そして上記変性共重合体(B)のMw/Mnが1. 2~3と該変性共重合体(B)の分子量分布が狭い条件と、上記数平均分子量Mnの上記条件とが結合して、本発明の樹脂組成物が摺動性、耐摩耗性、成形加工性等の諸特性に優れる結果となる。

【0028】なお、変性共重合体(B)および未変性共重合体(B')の上記数平均分子量MnおよびMw/Mnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、標準物質として単分散ポリスチレンを用い、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を用いて測定されたものであり、従ってMnおよびMw/Mnはポリスチレン換算値である。

【0029】上記変性共重合体(B)は、上記未変性共重合体(B')を幹ポリマーとして用い、炭素数3~10の不飽和カルボン酸、その酸無水物およびエステルからなる群から選択される少なくとも一種のカルボン酸系モノマー(b-1)および/または水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー(b-2)を、該未変性共重合体(B')に対して0. 1~20重量%、好ましくは1~15重量%、より好ましくは2~12重量%の割合でグラフト重合することにより得ることができる。

【0030】上記グラフトモノマーである炭素数3~10の不飽和カルボン酸およびその酸無水物(b-1)として、具体的にアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸など(以上、不飽和カルボン酸)；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物など(以上、不飽和カルボン酸の無水物)を例示することができる。これらの中では、無水マレイン酸の使用が好ましい。

【0031】不飽和カルボン酸のエステル(b-1)としては、具体的にアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸メチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどを例示することができる。これらの中では、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの使用が好まし

い。なお2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートは、後述のエステル部に水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル(b-2)に属するグラフトモノマーとみなすこともできる。カルボン酸系モノマー(b-1)は、一種単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0032】水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー(b-2)としては、エステル部に水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル、不飽和アルコール、水酸基含有スチレン誘導体およびヒドロキシビニルエーテルなどがあげられる。これらの中では、エステル部に水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルおよび不飽和アルコールが好ましい。

【0033】上記エステル部に水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル(b-2)としては、多価アルコールのモノ(メタ)アクリレート化合物等があげられ、具体的に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等をあげることができる。これらの中では、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0034】前記不飽和アルコール(b-2)としては、具体的にアリルアルコール、2-メチル-3-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、2-ブテン-1, 4-ジオール等をあげることができる。これらの中では、適度な反応性を有するため容易に均一なグラフト共重合体を得られるので、アリルアルコール、2-メチル-3-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オールが好ましい。

【0035】前記水酸基含有スチレン誘導体(b-2)としては、具体的にヒドロキシスチレン等があげられる。前記ヒドロキシビニルエーテル(b-2)としては、具体的にヒドロキシメチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシメチルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシメチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルブチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルブチルビニルエーテル等があげられる。

【0036】その他にも、水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー(b-2)としては、N-メチロールアク

リルアミド、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアセチルフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリロキシエタノール等を使用することもできる。水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー(b-2)は、一種単独であるいは二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0037】グラフトモノマーとしてカルボン酸系モノマー(b-1)を用いる場合、本発明で用いる液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、例えば本願出願人による特公平2-1163号公報に記載されている重合方法から適切に重合条件を選択することにより製造された未変性共重合体(B')を、やはり本願出願人による特公平1-34525号公報に記載のグラフト重合方法からグラフト条件を選択してグラフト重合することにより製造することができる。

【0038】グラフトモノマーとして水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー(b-2)を用いる場合、本発明で用いる液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、例えば本願出願人による特公平2-1163号公報に記載されている重合方法から適切に重合条件を選択することにより製造された未変性共重合体(B')を、特開平5-271355号公報に記載のグラフト重合方法からグラフト条件を選択してグラフト重合することにより製造することができる。

【0039】上記液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、前記樹脂(A)100重量部に対して0.1~15重量部、好ましくは0.2~10重量部、さらに好ましくは0.5~6重量部の割合で用いられる。上記変性共重合体(B)が樹脂(A)に対して上記の割合で配合されてなる本発明の成形用樹脂組成物は、摺動性、耐摩耗性、成形加工性に優れる。

【0040】本発明では、上記樹脂(A)と上記液状変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)との混合方法は、特に制限は無く、従来公知のいずれの混合方法も採用することができる。例えば上記樹脂(A)が熱可塑性樹脂の場合は、樹脂(A)の熔融下に混練することにより両者を均一に分散混合することができる。混練手段としては、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、ブラストミル等を用いることができる。混練温度、混練時間、その他の条件は使用する樹脂(A)および変性共重合体(B)の種類、さらには混合割合等によって適切に選択される。

【0041】また上記樹脂(A)が熱硬化性樹脂の場合は、未硬化の該樹脂は、通常液状であるので、ホモミキサー、ヘンシェルミキサー等の装置を用いて均一に混合することができる。

【0042】上記のようにして得られた本発明の樹脂組成物は、種々の成形方法により成形品を得ることができる。得られる成形品は、摺動性、耐摩耗性に優れる。また、上記樹脂組成物は成形加工性にも優れる。従っ

て、本発明の樹脂組成物は、摺動性、耐摩耗性が要求される分野、例えば歯車、回転軸、軸受等の用途に使用されるが、上記特性が要求されない用途への使用も可能である。

【0043】成形方法としては、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の違いにより、押出成形方法、射出成形方法、真空成形方法、ブロー成形方法、圧縮成形方法、トランスファー成形方法、RIM成形法、注型成形法等の、広く一般的に熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂に用いられている成形方法を採用することができる。また、上記樹脂(A)が熱硬化性樹脂の場合、本発明の樹脂組成物は、硬化剤を含有していてもよいし、硬化剤を含有せずに成形時に硬化剤を添加混合してもよい。

【0044】本発明の成形用樹脂組成物には、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、帯電防止剤、核剤、着色剤、発泡剤、充填剤、補強剤等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0045】

【発明の効果】本発明の成形用樹脂組成物は、特定の樹脂(A)と特定の液状変性共重合体(B)を含有するため、摺動性、耐摩耗性に優れる成形品が製造可能であり、しかも離型性が良好で金型の樹脂汚れもない等の成形加工性も良好である。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例により説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0047】変性共重合体(B)の合成例1

窒素吹込管、水冷コンデンサー、温度計および滴下ロータ2個を装着した攪拌機付ガラス製2 liter反応器に、エチレン単位含量48モル%（プロピレン単位含量52モル%）、数平均分子量Mn3300、Mw/Mn1.6のエチレン・プロピレンランダム共重合体1.0kgを入れ、2時間窒素置換を行い溶存酸素を追い出した。その後反応器内温度を160℃に昇温し、2個の滴下ロータ各々に予め装入しておいた無水マレイン酸150g（60℃に加温して液化）およびジ-tert-ブチルペルオキシド30gを10時間かけて滴下した。滴下完了後、さらに2時間反応を行ったのち、反応器内温度を180℃に昇温し、減圧（20 Torr）下で未反応無水マレイン酸およびジ-tert-ブチルペルオキシドの分解物を除去することにより、褐色高粘性液体を得た。

【0048】得られた液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体の数平均分子量Mnは3750、Mw/Mnは2.2であった。またグラフト割合は9.8重量%であった。なお上記のグラフト割合は、元素分析により酸素含有量を定量し、その値から無水コハク酸骨格成分を算出した。

【0049】変性共重合体(B)の合成例2

原料としてエチレン単位含量52モル%（プロピレン単位含量48モル%）、数平均分子量（ M_n ）5220、分子量分布（ M_w/M_n ）1.7のエチレン・プロピレンランダム共重合体1.0kg、無水マレイン酸25gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド5gを使用し、滴下時間を2時間とした以外は合成例1と同様にして反応を行い、数平均分子量 M_n が5440、 M_w/M_n が1.9、グラフト割合が2.2重量%の液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を得た。

【0050】変性共重合体（B）の合成例3

原料としてエチレン単位含量52モル%（プロピレン単位含量48モル%）、数平均分子量 M_n 5220、 M_w/M_n 1.7のエチレン・プロピレンランダム共重合体1.0kg、無水マレイン酸69gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド14gを使用し、滴下時間を5時間とした以外は合成例1と同様にして反応を行い、数平均分子量 M_n が5620、 M_w/M_n が2.2、グラフト割合が5.2重量%の液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を得た。

【0051】変性共重合体（B）の合成例4

原料としてエチレン単位含量56モル%（プロピレン単位含量44モル%）、数平均分子量 M_n 7700、 M_w/M_n 1.8のエチレン・プロピレンランダム共重合体1.0kg、無水マレイン酸36gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド7.2gを使用し、滴下時間を5時間とした以外は合成例1と同様にして反応を行い、数平均分子量 M_n が7910、 M_w/M_n が2.0、グラフト割合が3.1重量%結合している液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を得た。

【0052】変性共重合体（B）の合成例5

原料としてエチレン単位含量52モル%（プロピレン単位含量48モル%）、数平均分子量 M_n 5220、 M_w/M_n 1.7のエチレン・プロピレンランダム共重合体908g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート69gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド14gを使用し、滴下時間を5時間とした以外は合成例1と同様にして反応を行った。反応物中に混入している2-ヒドロキシエチルメタクリレートの重合物を除去するため、最終的に白土処理を行い、乳白色高粘性液体を得た。得られた液状酸誘導体変性エチレン・プロピレンランダム共重合体の数平均分子量 M_n は5630、 M_w/M_n は2.1、グラフト割合は5.6重量%であった。

【0053】変性共重合体（B）の合成例6

窒素吹込管、水冷コンデンサー、温度計および滴下ロータ2個を装着した攪拌機付ガラス製500ml反応器に、エチレン単位含量48モル%（プロピレン単位含量52モル%）、数平均分子量 M_n 3300、 M_w/M_n 1.7のエチレン・プロピレンランダム共重合体200gを入れ、2時間窒素置換を行い溶存酸素を追い出した。その後反応器内温度を160℃に昇温し、2個の滴

下ロータ各々に予め装入しておいたアリルアルコール20gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド4gを3時間かけて滴下した。滴下完了後、さらに1時間反応を行ったのち、反応器内温度を180℃に昇温し、減圧（10 Torr）下で未反応アリルアルコールおよびジ-tert-ブチルペルオキシドの分解物を除去することにより、白色半透明粘性液体を得た。

【0054】得られた液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体の数平均分子量 M_n は3450、 M_w/M_n は2.1であった。またグラフト割合は6.7重量%であった。なお上記グラフト割合は、アセチル化法による水酸基価の測定により試料中の水酸基含量の定量を行い、その値から水酸基含有グラフトモノマー成分の含有量を算出して求めた。また水酸基価の測定は、試料を過剰な無水酢酸/ピリジン溶液と加熱してアセチル化した後、蒸留水を加えて無水酢酸を酢酸に分解し、フェノールフタレインを指示薬として1N水酸化ナトリウム溶液にて滴定し、試料を入れない系で同様の操作を行った場合に得られる値との差から求めた。

【0055】変性共重合体（B）の合成例7

原料としてエチレン単位含量48モル%（プロピレン単位含量52モル%）、数平均分子量 M_n 3300、 M_w/M_n 1.7のエチレン・プロピレンランダム共重合体360g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート40gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド8gを使用した以外は合成例6と同様にして反応を行い、数平均分子量 M_n が3310、 M_w/M_n が2.4、グラフト割合が9.1重量%の白色の液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を得た。

【0056】変性共重合体（B）の合成例8

原料としてエチレン単位含量48モル%（プロピレン単位含量52モル%）、数平均分子量 M_n 3300、 M_w/M_n 1.7のエチレン・プロピレンランダム共重合体250g、2-メチル-3-ブテン-2-オール18gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド4gを使用した以外は合成例6と同様にして反応を行い、数平均分子量 M_n が3380、 M_w/M_n が2.0、グラフト割合が5.1重量%の無色透明の液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を得た。

【0057】変性共重合体（B）の合成例9

原料としてエチレン単位含量52モル%（プロピレン単位含量48モル%）、数平均分子量 M_n 5220、 M_w/M_n 1.7のエチレン・プロピレンランダム共重合体250gを使用した以外は合成例8と同様にして反応を行い、数平均分子量 M_n が5310、 M_w/M_n が1.9、グラフト割合が4.8重量%の無色透明の液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を得た。

【0058】変性共重合体（B）の合成例10

原料としてエチレン単位含量56モル%（プロピレン単位含量44モル%）、数平均分子量 M_n 7700、 M_w

／Mn 1. 8のエチレン・プロピレンランダム共重合体 250gを使用した以外は合成例8と同様にして反応を行い、数平均分子量Mnが7860、Mw/Mnが2.2、グラフト割合が4.5重量%の液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を得た。

【0059】実施例1

ポリアセタール樹脂〔ポリプラスチック社製、商品名ジュラコン-M90〕100重量部と、上記合成例1で得られた液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体2重量部とを30mm2軸押出機〔日本製鋼所製〕を用いて熔融混合し、得られた樹脂混合物をシート成形機〔川崎油工社製〕を用いて成形温度250℃で200mm×200mm×3mmのシートに圧縮成形した。得られた成形品の(1)摩擦特性、(2)加工性、相溶性、(3)金型離型性、(4)金型汚染性、(5)成形収縮率を下記の方法により評価した。上記(1)～(5)の評価結果を表1に示す。

【0060】〔評価方法〕

(1)摩擦特性(スリップ性、摩耗試験)
同材(樹脂/樹脂)間の摩擦・摩耗特性は下記の方法により評価した。ASTM D-1894法に準じ、万能材料試験機(株式会社インテスコ社製)にスリップ性測定用治具を取り付けた装置により静止摩擦係数および運動摩擦係数を求めた。摩耗試験は下記の条件により行い、試験終了後の摩耗率を評価した。

接触面積 : 2 cm²
荷重 : 0.2 kg f
摺動速度 : 33回/min
ストローク長 : 85 mm
摺動時間 : 6時間

【0061】(2)加工性、相溶性

押出機による混練りの段階で、添加剤が樹脂に良く取り込まれて押出性良好なものであり、ペレット表面に殆どベタツキが無い場合には○、押出性に若干難が有り、ペレット表面にベタツキの有る場合には△、添加剤が樹脂に取り込まれ難く、押出性不良であり、ペレット表面に著しくベタツキが有る場合には×と評価した。

(3)金型離型性

シート成形機により成形したシートに変形が無く、良好に離型することができた場合には○、部分的に変形があった場合には△、全体に変形が激しかった場合には×と評価した。

【0062】(4)金型汚染性

同上の成形機により成形した後、金型表面に樹脂の残存などによる汚れがなく成形できた場合には○、部分的に汚れのあった場合には△、全体に汚れが激しかった場合には×と評価した。

(5)成形収縮率

JIS K6911の方法に準じて成形収縮率の測定を行った。

【0063】実施例2

実施例1において、液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体として合成例2により得られた液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例1と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表1に示す。

【0064】実施例3

実施例1において、液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体として合成例3により得られた液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例1と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表1に示す。

【0065】実施例4

実施例1において、液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体として合成例4により得られた液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例1と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表1に示す。

【0066】実施例5

実施例1において、液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体の代わりに合成例5により得られた液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例1と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表1に示す。

【0067】比較例1

実施例1において、液状酸変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いなかった以外は実施例1と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表1に示す。

【0068】比較例2

実施例1において、未変性の液状エチレン・プロピレンランダム共重合体(エチレン単位含量52モル%、プロピレン単位含量48モル%、数平均分子量Mn5220、Mw/Mn1.7)を用いた以外は実施例1と同様にして、得られた成形品の加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率、摩擦特性を評価した。評価結果を表1に示す。

【0069】実施例6～10

実施例1～5において、ポリアセタール樹脂の代わりにABS樹脂〔宇部サイコン社製、商品名HM-11001〕を用いた以外は、実施例1～5と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表1に示す。

【0070】比較例3

実施例6において、液状酸変性エチレン・プロピレンラ

ンダム共重合体を用いなかった以外は実施例6と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表1に示す。

【0071】比較例4

実施例6において、未変性の液状エチレン・プロピレンランダム共重合体（エチレン単位含量52モル%、プロ

ピレン単位含量48モル%、数平均分子量 M_n 5220、 M_w/M_n 1.7）を用いた以外は実施例6と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

表1

	静止 摩擦係数	運動 摩擦係数	摩耗率 (wt %)	加工性 (相溶性)	金型離 形性	金型汚 染性	成形収縮 率 (%)
実施例1	0.26	0.24	0.15	○	○	○	0.2
実施例2	0.28	0.28	0.13	△~○	○	○	0.3
実施例3	0.24	0.23	0.11	○	○	○	0.2
実施例4	0.27	0.28	0.17	○	○	○	0.3
実施例5	0.26	0.26	0.14	○	○	○	0.2
比較例1	0.33	0.29	0.35	○	△	○	0.4
比較例2	0.27	0.28	0.38	×	△	○	0.3
実施例6	0.40	0.37	0.01	○	○	○	0.3
実施例7	0.48	0.40	0.05	△~○	○	○	0.5
実施例8	0.40	0.36	0.01	○	○	○	0.3
実施例9	0.45	0.40	0.04	○	○	○	0.4
実施例10	0.48	0.40	0.06	△~○	○	○	0.4
比較例3	0.51	0.45	0.07	○	△	○	0.5
比較例4	0.52	0.47	0.11	×	△	○	0.5

【0073】実施例11

ポリアセタール樹脂〔ポリプラスチック社製、商品名ジュラコン-M90〕100重量部と、上記合成例6で得られた液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体2重量部とを30mm2軸押出機〔日本製鋼所製〕を用いて熔融混合し、得られた樹脂混合物をシート成形機〔川崎油工社製〕を用いて成形温度250℃で200mm×200mm×3mmのシートに圧縮成形した。得られた成形品の(1)摩擦特性、(2)加工性、相溶性、(3)金型離型性、(4)金型汚染性、(5)成形収縮率を前記の方法により評価した。評価結果を表2に示す。

【0074】実施例12

実施例11において、液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体として合成例7により得られた液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いた以外

は、実施例11と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表2に示す。

【0075】実施例13

実施例11において、液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体として合成例8により得られた液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例11と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表2に示す。

【0076】実施例14

実施例11において、液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体として合成例9により得られた液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例11と同様にして、得られた成形品の摩擦特

性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表2に示す。

【0077】実施例15

実施例11において、液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体の代わりに合成例10により得られた液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例11と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表2に示す。

【0078】実施例16～20

実施例11～15において、ポリアセタール樹脂の代わりにABS樹脂〔東レ社製、商品名トヨラック500〕を用いた以外は、実施例11～15と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表2に示す。

【0079】比較例5

実施例16において、液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いなかった以外は実施例16と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表2に示す。

【0080】比較例6

実施例16において、未変性の液状エチレン・プロピレンランダム共重合体（エチレン単位含量52モル%、プロピレン単位含量48モル%、数平均分子量 M_n 5220、 M_w/M_n 1.7）を用いた以外は実施例16と同様にして、得られた成形品の摩擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価した。評価結果を表2に示す。

【0081】

【表2】

表2

	静止摩擦 係数	運動摩擦 係数	加工性 (相溶性)	金型 離型性	金型 汚染性	成形収縮 率(%)
実施例11	0.14	0.14	○	○	○	0.3
実施例12	0.14	0.23	○	○	○	0.3
実施例13	0.13	0.18	○	○	○	0.2
実施例14	0.14	0.21	○	○	○	0.3
実施例15	0.16	0.24	△～○	○	○	0.3
比較例1	0.33	0.29	○	△	○	0.4
比較例2	0.27	0.28	×	△	○	0.3
実施例16	0.12	0.11	○	○	○	0.6
実施例17	0.13	0.11	○	○	○	0.6
実施例18	0.12	0.10	○	○	○	0.6
実施例19	0.15	0.13	○	○	○	0.7
実施例20	0.17	0.14	△～○	○	○	0.7
比較例5	0.32	0.28	—	○	○	0.6
比較例6	0.13	0.11	△	△	△	0.8